Zur Kenntnis des Retens.

Von

Hans Grimm

aus Hamburg.

Zur Kenntnis des Retens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, II. Sektion,

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 20. Dezember 1910 von

Hans Grimm
aus Hamburg.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

München 1911.
Druck von L. Baeck & Co.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Sommersemester 1909 bis zum Wintersemester 1910/11 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Dem Andenken meines Vaters
gewidmet.

Zur Kenntnis des Retens.

Einleitung.

Das Reten ist ein Stoff, der durch neuere Arbeiten zu einer allgemeineren Bedeutung zu gelangen scheint, als ihm früher zuerkannt wurde. Durch die Untersuchungen von Vesterberg sowie von Easterfield und Bagley ist der Zusammenhang des Retens mit der Abiëtinsäure und den Harzsäuren, sowie dem Abiëten dargetan worden, während Windaus die Vermutung ausgesprochen hat, dass dem Cholesterin ein hydrierter Retenkern zugrunde liegen könne.

Da nun gerade in letzter Zeit das Studium dieser physiologisch interessanten Stoffe in den Vordergrund gerückt ist, so war es naheliegend, das Reten näher zu studieren. Das Reten ist bekanntlich ein 2-Isopropyl-8-methyl-phenantren; sein wichtigstes Derivat ist das Retenchinon. Dieser Stoff bot Aussicht, der so ausserordentlich fruchtbaren Grignard'schen Reaktion zugänglich zu sein; auch zeigt die Chemie des Retens in Bezug auf die Chlorprodukte verschiedene Lücken.

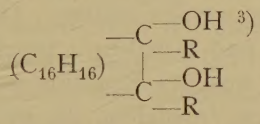
Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden auf Retenchinon und besonders die dabei entstehenden Pinakone und deren Derivate studiert. Auch wurden Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Reten angestellt.

Theoretischer Teil.

Acrée[1]) fand im Jahre 1904, dass 1.2 Diketone mit Organomagnesiumhalogeniden in Reaktion treten und zu Tetraalkylglykolen (Pinakonen) vom Typus

$$(R)(R')C(OH)C(OH)(R)(R')$$

führen. Zu gleicher Zeit verwandten Werner und Grob[2]) diese Reaktion, um aus Phenantrenchinon das Pinakon Dioxydiphenyldihydrophenantren zu synthetisieren. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich das in mancher Hinsicht vom Phenantrenchinon unterscheidende Retenchinon in ähnlicher Weise zu Synthesen verwenden liesse. Der Versuch ergab, dass sich das Retenchinon in der Tat mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden leicht umsetzt und dabei Pinakone vom Typus



liefert, also Dioxydialkyldihydroretene und Dioxydiarylhydroretene. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung dieser Verbindungen lag darin, die Reaktionsprodukte zu reinigen und zur Krystallisation zu bringen. Am leichtesten gestaltete sich die Darstellung des Dioxydiphenyldihydroretens aus Phenylmagnesiumbromid und Retenchinon. Nicht viel schwieriger war die Gewinnung der entsprechenden p-Tolyl- und Benzylverbindungen, die nach der Reinigung mit Wasserdampf

[1]) Ber. 37, 2753—2764.

[2]) Ber. 37, 2892.

[3]) Bamberger u. Hooker, A. 229, 102. Bucher J. Amer. Chem. Soc. 32, 374—82.

rotgelbe Oele darstellen, die nach einiger Zeit erstarren. Bei der Herstellung des Dioxydinaphtyldihydroretens gelang es nur mit Hilfe von Toluol, den Stoff kristallinisch zu erhalten. Hingegen gelang es nicht, aus den Reaktionsprodukten zwischen Retenchinon und o-Tolylmagnesiumbromid, p- und m-Xylylmagnesiumbromid, sowie Magnesiumbromcampher Kristalle zu erhalten. — Bei den Reaktionen mit den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden wurden als Nebenprodukte Diphenyl, Dibenzyl und Naphtalin erhalten. Das Kristallisationsvermögen der entsprechenden Methyl-, Aethyl- und i-Amylverbindungen ist so gering, dass es nicht gelang, die erhaltenen harzigen Massen zur Kristallisation zu führen. Nur das Dioxydimethyldihydroreten konnte schliesslich isoliert werden, da beobachtet wurde, dass konzentrierte Salzsäure oder besser ätherische Salzsäure den Syrup in eine stark verunreinigte Kristallmasse überzuführen vermag, ohne chemisch verändernd zu wirken. Ein Versuch, das von Heiduschka und Scheller[1]) beschriebene Tribromretenchinon der Reaktion zugänglich zu machen, scheiterte, da das Reaktionsprodukt nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Das von Ekstrand[2]), sowie Bamberger und Hooker[3]) beschriebene Retenketon scheint unverändert aus der Reaktion hervorzugehen. — Bei allen oben erwähnten Versuchen, die nicht zu kristallisierenden Stoffen führten, war jedoch eine heftige Einwirkung des Retenchinons auf das Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid zu beobachten gewesen. Es wird daher möglich sein, auch diese Pinakone zu isolieren, wenn nur das geeignete Kristallisiermittel gefunden wird.

Als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen diente zunächst das Dioxydiphenyldihydroreten, $C_{30}H_{28}O_2$, das in einer Ausbeute von 55% der Theorie erhalten werden konnte.

---

[1]) E. Scheller. Dissertation. Heiduschka und Scheller, Arch. d. Pharm. 248, 92.

[2]) Ber. 17, 692.

[3]) A. 229, 136.

Zunächst wurden Reduktionsversuche angestellt, um zu dem, dem Pinakon entsprechenden Kohlenwasserstoff Diphenylreten, $C_{30}H_{26}$, zu gelangen. Ein Versuch mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung führte nur zu einem Stoff $C_{30}H_{26}O$[1]), der also ein Molekül Wasser weniger enthielt als das Ausgangsmaterial. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr, die Werner und Grob[2]) zum Diphenylphenantren führte, wurde wiederum nicht das Diphenylreten erhalten, sondern je nach der Dauer des Erhitzens ein Hexahydrodiphenylreten, $C_{30}H_{32}$, oder das schon von Liebermann und Spiegel[3]) beschriebene Retendodekahydrür, $C_{18}H_{30}$. Das Diphenylreten wurde schliesslich in geringer Ausbeute erhalten, als das Dioxydiphenyldihydroreten der Zinkstaubdestillation unterworfen wurde. Ebenso lieferte der oben kurz erwähnte Stoff $C_{30}H_{26}O$ das Diphenylreten.

Die Wasserabspaltung aus dem Dioxydiphenyldihydroreten geht verhältnismässig leicht vor sich. Es ist nicht nötig mit Säuren im Rohr zu erhitzen[4]) oder mit Acetylchlorid[5]) zu kochen; die Wasserabspaltung wird auch durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure, oder mit wässeriger Jodwasserstoffsäure (in der das Pinakon unlöslich ist) erreicht. Ebenso wirkt auch einfaches Erwärmen mit Anilinchlorhydrat, wobei aber keine Kondensation eintritt[6]), sowie Einleiten von Salzsäuregas in die Ätherlösung. Dieses „Anhydrid" lieferte bei der Zinkstaubdestillation denselben Kohlenwasserstoff wie das Dioxydiphenyldihydroreten: Diphenylreten. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr konnte eine einbasische Säure erhalten werden, die in ihr Kupfersalz übergeführt wurde, da die Säure selbst nicht zum Kristalli-

---

[1]) Siehe Seite 21.
[2]) Ber. 37, 2902.
[3]) Ber. 22, 780.
[4]) Werner und Grob, Ber. 37, 2903.
[5]) Acrée, C. 05 I, 878.
[6]) Siehe Seite 13 und 23.

sieren zu bringen war. Versuche, das Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid in das Semicarbazid oder Phenylhydrazon überzuführen, gelangen nicht.

Um einen Einblick in den Vorgang dieser Wasserabspaltung zu gewinnen, war es zweckmässig, sich zunächst über den gleichen Vorgang bei einem entsprechenden einfacheren Stoff, zum Beispiel dem Benzpinakon, dessen Wasserabspaltung zum α und β-Benzpinakolin führt, klar zu werden. Thörner und Zincke[1]) hatten dem α-Benzpinakolin die symmetrische Formel eines Anhydrids

$$(C_6H_5)_2 : C - C : (C_6H_5)_2$$
$$\backslash O /$$

erteilt, und dem β-Benzpinakolin die asymmetrische Ketonformel $(C_6H_5)_3 : C \,.\, CO \,.\, C_6H_5$. Delacre[2]) sprach zunächst im Jahre 1904 aus, dass es nicht möglich sei, dem aliphatischen Pinakolin nur eine Formel zu erteilen, sondern dass es als Gleichgewicht zwischen zwei Stoffen von verschiedener Konstitution aufgefasst werden müsse. In Bezug auf die Benzpinakoline erklärte derselbe Autor[3]) im Jahre 1906, dass ihre Konstitution unbestimmt sei. Im gleichen Jahre kommt Wertheimer[4]) zu dem Schluss, dass die Ketonformel für das β-Benzpinakolin nicht angebracht sei, da dieses sich in fast keinem Falle wie ein Keton verhalte; es reagiere weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin, noch lasse es sich reduzieren; nur die Säurespaltung mit alkoholischer Kalilauge verlaufe erwartungsgemäss und führe zu Triphenylmethan und Benzoësäure. Wertheimer fasst das β-Benzpinakolin als ein 1 . 4 Oxyd auf:

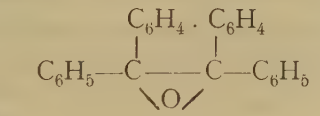
$$(C_6H_5)_2 : C - CH \,.\, C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \quad\quad\quad\quad$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad O - C_6H_4$$

---

[1]) Ber. 11,68.
[2]) Acad. roy. Belg. 04, 950—54. C. 04, II, 1377.
[3]) Acad. roy. Belg. 1906, 62—70 C. 06. I, 1553.
[4]) Monatsch. f. Chem. 26, 1533—44, C. 06, I, 936.

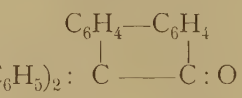
Schmidlin [1]) kommt zu einer Bestätigung der Formel von Thörner und Zincke [2]) für das β-Benzpinakolin. Im Jahre 1908 veröffentlichte dann Delacre [3]), das Problem der der Konstitution des Pinakolins sei endgültig zugunsten der Ketonformel gelöst, wenn nicht noch die Rückkehr zum symmetrischen Typus zu erklären wäre. Die Annahme, dass das Pinakolin die Konstitution einer tautomeren Verbindung habe, vermöge zu erklären, weshalb sich das α- und das β-Benzpinakolin bald als symmetrische, bald als asymmetrische Verbindungen verhielten. Während nun im Jahre 1910 Schmidlin und Escher [4]) den Beweis für die Richtigkeit der Oxydformel des α-Benzpinakolins durch das Experiment bewiesen zu haben glauben, kommt Delacre [5]) zu dem Schluss, dass es nicht möglich sei, jedem der beiden Benzpinakoline eine einfache Formel, dem einen eine Oxyd-, dem andern eine Ketonformel zuzuerteilen. Die Isomerisierungen, welche man sowohl in dem einen wie auch in dem andern Sinne beobachte, könnten nicht eine rationelle und rein experimentelle Erklärung erhalten. Diese Schwierigkeiten würden behoben, wenn man für diese Körper den Begriff der Individualität erweitere und sich vorstelle, dass diese durch die beiden Formeln zum Ausdruck gebracht werde, mit einem sehr grossen Vorwiegen der Oxydformel für das α-Benzpinakolin und einem ebensolchen der Ketonformel für das β-Benzpinakolin.

Werner und Grob [6]) fassten den durch Wasserabspaltung aus dem Dioxydiphenyldihydrophenantren erhaltenen Stoff als „oxydisches Anhydrid“ auf und formulierten ihn wie ein α-Pinakolin



[1]) Ber. 36, 4186.
[2]) Ber. 11, 68.
[3]) Bull. Soc. Chim. de France [4] 3, 203—12. C. 08, I. 1453.
[4]) Ber. 43, 1153—61.
[5]) Bull. Soc. Chim. de France [4] 7, 167—171 C. 10, I, 1787.
[6]) Ber. 37, 2892.

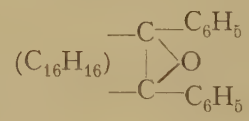
Als Stütze für diese Auffassung führten sie an, dass dieser Stoff bei der Zinkstaubdestillation ebenso Diphenylphenantren liefere, wie das Dioxydiphenyldihydrophenantren selbst. Später hielt es Acrée [1]) für wahrscheinlicher, dass dem „Anhydrid" von Werner und Grob die Formel eines der beiden möglichen β-Pinakoline zukäme. Da die eine der beiden Formeln bereits dem bekannten Benzoylphenylfluoren zukam, entschied sich Acrée für die eines Diphenylphenantrons:



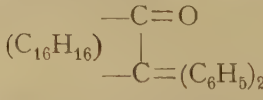
Er fand mit dieser Auffassung im Einklang, dass der Stoff durch alkoholische Kalilauge Wasser aufnimmt und in eine einbasische Säure übergeht, die wahrscheinlich die Struktur einer Diphenylmethyl-o-o-phenylbenzoësäure hat:

$$(C_6H_5)_2 : CH \,.\, C_6H_4 \,.\, C_6H_4 \,.\, COOH.$$

Die bereits erwähnten [2]) Eigenschaften des Anhydrides des Dioxydiphenyldihydroretens gestatteten nun nicht zu entscheiden, ob dieser Verbindung die Konstitution eines α- oder eines β-Pinakolins zukäme. Die Tatsache, dass sie mit Zinkstaub Diphenylreten liefert, spräche für die anhydridartige α-Pinakolinformel



während die Säurebildung mit alkoholischer Kalilauge für die Ketonformel eines β-Pinakolins entscheiden könnte;



[1]) Acrée, Amer. Chem. J. 33, 180—195. C. 05, I 878.

[2]) Siehe Seite 9.

wenn es gelungen wäre, die Ketonfunktion der Carbonylgruppe durch Hydrazon- oder Carbazidbildung nachzuweisen. Der Stoff $C_{30}H_{26}O$ wurde als Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens bezeichnet, weil eine Konstitutionsformel nicht aufgestellt werden konnte. Vielleicht liegen auch hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie Delacre [1]) beim Pinakolin und den Benzpinakolinen annimmt, indem er sie als Verbindungen mit tautomerer Konstitution auffasst, oder indem er sich später [2]) vorstellt, dass die Benzpinakoline durch beide Formeln zum Ausdruck gebracht werden, mit einem sehr grossen Vorwiegen der Oxydformel für das α-Benzpinakolin und einem ebensolchen für das β-Benzpinakolin anzunehmenden Vorherrschen der Ketonformel. Gemäss dieser letzteren Auffassung müssten dann in den Anhydriden des Dioxydiphenyldihydrophenantrens und des Dioxydiphenyldihydroretens entweder Gemische der beiden isomeren Pinakoline oder nur je eines der Isomeren vorliegen.

Die Wasserabspaltung konnte in gleicher Weise wie beim Dioxydiphenyldihydroreten auch bei den entsprechenden p-Tolyl- und Naphtyl-verbindungen ausgeführt werden und führte zu wohlausgebildeten Kristallen. Die entsprechende Benzylverbindung konnte nicht zur Kristallisation geführt werden.

Die erhaltenen Pinakone zu oxydieren gelang ebensowenig wie die Oxydation des Diphenylretens, da keine kristallisierenden Stoffe aus den Reaktionsprodukten zu gewinnen waren. Eine Acylierung des Dioxydiphenyldihydroretens mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Reaktion war ohne Erfolg. — Schmidlin [3]) hatte gefunden, dass das Benzpinakon sich nicht mit Anilin kondensiere; die gleiche Tatsache wurde auch am Dioxydiphenyldihydroreten festgestellt. Halogene wirken auf die Pinakone schon in der

[1]) Bull. Soc. Chim. de France [4] 3, 203—212 C 08, I, 1453.
[2]) „ „ „ „ „ [4] 7, 167—171. C 10, I, 1787.
[3]) Ber. 39, 4198—4204 C. 07, I. 257.

Kälte leicht ein und führen zu Substanzen, die sich aus dem Lösungsmittel scheinbar kristallinisch abscheiden, sich aber unter dem Mikroskop als amorph erweisen, ohne jedoch harzig zu sein. Die Substanzen konnten also gereinigt und analysiert werden. Die Analysen zeigten, dass offenbar keine einheitlichen Substanzen gebildet werden, da die Resultate nicht gestatteten, eine Formel aufzustellen, sondern nur ergaben, dass unter ähnlichen Versuchsbedingungen die doppelte bis dreifache Menge Chlor ins Molekül eintritt als Brom. Es wurden das Dioxydiphenyldihydroreten sowie die entsprechenden Verbindungen: Dioxydi-p-tolyldihydroreten und Dioxydibenzyldihydroreten der Einwirkung von Chlor und Brom unterworfen und überall ähnlich aussehende amorphe Produkte erhalten.

Die Beobachtung, dass in diese Retenabkömmlinge unter ähnlichen Bedingungen mehr Chlor als Brom eingeführt wird, konnte auch am Reten selber bestätigt werden. Während bis jetzt nur das nicht kristallisierende Dibromretentetrabromid[1]) und das wohlcharakterisierte Tetrabromreten[2]) bekannt sind, erhält man durch Einleiten von Chlor in die Tetrachlorkohlenstofflösung des Retens einen Stoff, der neun Atome Chlor im Molekül enthält. Hierbei wurde im Sonnenlicht unter Zusatz von Jod gearbeitet. Unter anderen Versuchsbedingungen bildete sich ein chlorärmeres Produkt. Dieses Retennonochlorid erweist sich als ausserordentlich widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe. Chlorierungsversuche, die mit Zinntetrachlorid[3]) und Antimonpentachlorid[4]) angestellt wurden, verliefen erfolglos. An Chlorprodukten des Retens ist bisher nur das Monochlorreten von Ekstrand[5]) beschrieben worden. — Ein charakteristisches Nitroderivat des Retens herzustellen gelang nicht.

---

[1]) Ekstrand, A. 185, 75.
[2]) „ „ „ „.
[3]) Lassar Cohn, Arbeitsmethoden II S. 471.
[4]) „ „ „ „ „ 418.
[5]) A, 185, 75.

Experimenteller Teil.

I.

Retenchinon.

Das Retenchinon diente als Ausgangsmaterial für die nachfolgend beschriebenen Stoffe und musste daher in grösseren Mengen hergestellt werden. Bamberger und Hooker berichten ausführlich[1]) über die Darstellung des Retenchinons und zwar verfahren sie folgendermassen. In eine lauwarme Lösung von 10 g Reten in 35 ccm Eisessig lässt man langsam eine kalte Lösung von 19 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig fliessen. Das Gemisch wird 1 bis 2 Stunden lang gekocht, erkalten gelassen und das ausgeschiedene Retenchinon mit Alkohol von 80 Prozent gewaschen, bis dieser klar abläuft.

Das Retenchinon wurde zunächst nach dieser Vorschrift hergestellt; hierbei erwiesen sich jedoch einige Abänderungen als zweckmässig und die Arbeitsweise, nach der endgültig verfahren wurde, war folgende: Je 25 g Reten werden in 88 g Eisessig gelöst und hierzu eine erkaltete Lösung von 48 g Chromsäure in etwa 300 ccm Eisessig hinzugetropft. Die weitere Arbeitsweise ist die gleiche, wie die von Bamberger und Hooker angegebene.

Durch die veränderten Mengenverhältnisse der in Reaktion tretenden Substanzen wird eine Beschleunigung der Darstellung erreicht, ohne dass die Ausbeute beeinträchtigt wird.

[1]) A. 229, 117.

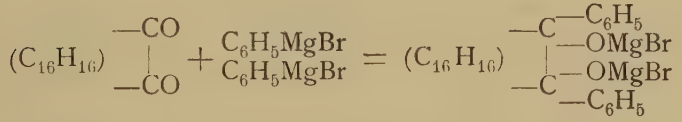
II.

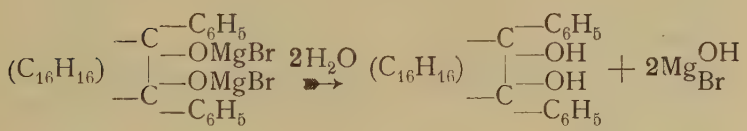
Einwirkung von Organomagnesiumhaloiden auf Retenchinon und Derivate der erhaltenen Reaktionsprodukte.

A. Dioxydiphenyldihydroreten und Derivate.

1. Dioxydiphenyldihydroreten. $C_{30}H_{28}O_2$.

Das Dioxydiphenyldihydroreten entsteht bei der Einwirkung von Retenchinon auf Phenylmagnesiumbromid nach folgenden Gleichungen:





Da die Darstellung dieses Stoffes als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen von Wichtigkeit war, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die günstigsten Herstel-

lungsbedingungen zu ermitteln. Zunächst wurde festgestellt, dass es vorteilhaft ist, statt der theoretisch erforderlichen 2 Moleküle Phenylmagnesiumbromid 4 Moleküle anzuwenden, da sich sonst regelmässig ein Teil des Retenchinons der Einwirkung entzieht und in eine zähe dunkelgrüne Masse übergeht, die bei der Zersetzung und einigem Liegen an der Luft wieder in Retenchinon verwandelt wird. Die Grünfärbung wird auf eine Bildung von Chinhydron zurückzuführen sein, dessen Salze nach Bamberger und Hooker[1]) grün sind. — Um die Bildung des Phenylmagnesiumbromids zu erleichtern, wurde, wie üblich, ein kleiner Überschuss von Brombenzol gegenüber dem Magnesium angewandt, sodass endgültig 5 Moleküle Brombenzol, 4 Moleküle Magnesium und 1 Molekül Retenchinon gebraucht wurden. Die Arbeitsweise, die sich so ergab, war folgende:

30 g trockenes, fein pulverisiertes Retenchinon werden in 130 g absolutem Äther suspendiert und innerhalb einer Stunde in vielen kleinen Portionen in eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid eingetragen, die in der üblichen Weise[2]) aus 11 g Magnesium und 90 g Brombenzol in 165 g Äther bereitet wurde. Die Heftigkeit der Reaktion muss durch Eiskühlung geregelt werden. Beim Eintragen tritt vorübergehende Grünfärbung auf. Wenn alles Retenchinon in Reaktion gebracht worden ist, erhitzt man noch eine Stunde am Rückflusskühler, um die Umsetzung zu beendigen. Hierauf giesst man die klare dunkelrote Lösung (nur etwas grauer Magnesiumschlamm befindet sich am Boden des Kolbens) langsam in einen grossen Scheidetrichter, der zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure und Eisstückchen gefüllt ist und stark geschüttelt wird. Giesst man rasch grössere Mengen der roten Lösung auf die Säure, so tritt ein weisslicher Niederschlag und dann eine vorübergehende Grünfärbung auf, die bei

---

[1]) A, 229, 102.

[2]) Grignard, C. r. d. l'Acad. des sciences 132, 1182—84.
Grignard C 01. I. 1357.

einigem Schütteln in Gelb übergeht. Der Äther wird abgehoben und die davon getrennte Schwefelsäure mit Kochsalz gesättigt und nochmals mit Äther ausgezogen. Es beginnt nun schon im Scheidetrichter eine Abscheidung weisser Kristalle, die jedoch nicht abgewartet zu werden braucht, da sich beim Abdestillieren des Äthers ohnehin grössere Mengen der Kristalle bilden. Diese sind stark verunreinigt durch Brombenzol und durch eine wohlriechende, gelbe, ölige Masse. Die Kristalle werden abgesaugt und viele Male mit Äther und Alkohol gewaschen. Der Waschäther wird immer wieder eingedunstet und diese Operationen werden solange wiederholt, bis schliesslich nur eine dicke, rotgelbe, ölige Masse zurückbleibt, die zunächst durch Wasserdampf von Brombenzol und etwas Diphenyl befreit wird. Die so behandelten Rückstände erstarrten teilweise und wurden von den öligen Nebenprodukten durch Absaugen getrennt. Auf diese Weise wurden aus zweimal 30 g Retenchinon 63 g eines fast weissen Stoffes erhalten, entsprechend 66% der theoretischen Ausbeute. — Die letzten dunkelroten, halbzähen Rückstände wurden im Vakuum destilliert. Bei 158° ging unter 40 mm Druck ein hellgelbes Öl über, das rasch kristallinisch erstarrte und sich als Diphenyl erwies. Es wurde durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Kristallform charakterisiert. — Die vereinigten Kristallmassen des Hauptproduktes wurden aus etwa 500 ccm heissem Aceton, dem beim Erkalten Alkohol zugesetzt wurde, umkristallisiert. Aus dieser Lösung wurden 52.3 g weisse, geruch- und geschmacklose, glänzende Kristalle erhalten, entsprechend 55% der theoretischen Ausbeute. Der Stoff zeigte den Schmelzpunkt 172°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht änderte. In Wasser sind die Kristalle praktisch unlöslich; sie sind löslich in heissem Alkohol und Äther, leicht löslich in Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Concentrierte Schwefelsäure löst sie mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb und Braun übergeht. Aus der roten Lösung fällt Wasser den unver-

änderten Stoff aus. Rauchende Salpetersäure löst ihn mit gelber Farbe. Der Stoff wird auch bei kurzem Erwärmen nicht verändert und kann durch Fällen mit Wasser und Umkristallisieren zurückerhalten werden.

Analysen:

0.1717 g Substanz gaben 0.5363 g CO_2 und 0.1056 g H_2O
0.1558 g „ „ 0.4879 g CO_2 „ 0.0897 g H_2O
0.1529 g „ „ 0.4802 g CO_2 „ 0.0934 g H_2O

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	für $C_{30}H_{28}O_2$
C:	85.19%	85.41%	85.65%	85.66%
H:	6.88%	6.44%	6.83%	6.71%

2. Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens. $C_{30}H_{26}O$.

Erste Darstellung.

Werner und Grob[1]) führten die Wasserabspaltung aus dem Dioxydiphenylhdihydrophenantren durch Erhitzen mit verdünnten Säuren herbei. In ähnlicher Weise wurden 2 g Dioxydiphenyldihydroreten mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und 25 ccm concentrierter Salzsäure zwei bis drei Stunden lang im Einschlussrohr auf 200° bis 220° erhitzt. Der Rohrinhalt war nach dem Erkalten teilweise kristallinisch erstarrt, teilweise bildete er eine durchsichtige bräunliche Schmelze von schellackähnlichem Aussehen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde die Substanz mehrmals aus Alkohol und Aceton umkristallisiert. Auf diese Weise wurden weisse, sternförmig gruppierte, nadlige Kristalle erhalten, die bei 144° schmolzen.

[1]) B. 37, 2903.

Analyse:

0.1360 g Substanz gaben 0.4451 g CO_2 und 0.0828 g H_2O

	Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C:	89.26%	89.51%
H:	6.81%	6.51%

Zweite Darstellung.

Acrée[1]) führte die Wasserabspaltung aus Pinakonen mit Acetylchlorid herbei. Dementsprechend wurde mit dem Dioxydiphenyldihydroreten folgendermassen verfahren: 5 g dieses Stoffes wurden sechs Stunden lang mit 80 g Acetylchlorid unter Rückfluss erhitzt, wobei die Substanz allmählich in Lösung ging. Hierauf wurde die gelbliche Flüssigkeit in Wasser gegossen; die sich abscheidenden spröden weissen Massen wurden abgesaugt, gut gewaschen und getrocknet. Trotz dieser Reinigung tritt beim Umkristallisieren aus Alkohol Geruch nach Essigaether auf, während in der Lösung Chlor nachweisbar ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton wurde dann ein völlig halogenfreies Produkt vom Schmelzpunkt 144° gewonnen.

Analysen:

0.1670 g Substanz gaben 0.5485 g CO_2 und 0.0987 g H_2O
0.1879 g „ „ 0.6149 g CO_2 und 0.1109 g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C:	I. 89.58%	II. 89.25%	89.51%
H:	I. 6.61%	II. 6.60%	6.51%

Dritte Darstellung.

Bei dem Versuch, das Dioxydiphenyldihydroreten mit Zink und Salzsäure zu reduzieren, wurden Kristalle vom Schmelzpunkt 143° erhalten. Die Analyse zeigte, dass sich nur eine Abspaltung von Wasser vollzogen habe. In der Tat

[1]) Amer. Ch. J. 33, 180—195. C. 05, I, 879.

wurde denn auch der gleiche Stoff erhalten, als ohne Zink gearbeitet wurde, das gänzlich ohne Einwirkung ist.

4 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden in 140 ccm Eisessig gelöst und 40 ccm 25% Salzsäure hinzugegeben. Hierauf wurde einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Kristalle wurden abgesaugt und aus Aceton und Alkohol umkristallisiert. Die glänzend weissen, spiessigen kleinen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 144°.

Analyse:

0.1565 g Substanz gaben 0.5110 g CO_2 und 0.0934 g H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C:	89.05%	89.51%
H:	6.68%	6.51%.

Vierte Darstellung.

Bei dem Versuch das Dioxydiphenyldihydroreten mit siedender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu reduzieren, wurde der gleiche Stoff $C_{30}H_{26}O$ erhalten.

4 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden mit 40 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.70 und 2 g rotem Phosphor etwa sechs Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Auf der Lösung schwamm das Reaktionsprodukt gemengt mit Jod und Phosphor als zähe schwarze Masse, die beim Erkalten spröde wurde. Die Masse wurde zerstossen und mit Aether behandelt. Die Aetherlösung wurde nacheinander mit Wasser, Natronlauge und wiederum Wasser geschüttelt und dann getrocknet. Aus der filtrierten Lösung wurden spiessige Kristalle von etwa 5 mm Länge erhalten, die, aus Alkohol und Aether umkristallisiert, den Schmelzpunkt 144° zeigten. Die Ausbeute betrug 2.4 g.

Analyse:

0.1635 g Substanz gaben 0.5357 g CO_2 und 0.0975 g CO_2

	Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$.
C:	89.36%	89.51%
H:	6.67%	6.51%

Fünfte Darstellung.

In gleicher Weise wie in essigsaurer Lösung[1]) wirkt die Salzsäure auch in ätherischer Lösung Wasser abspaltend, und zwar schon in der Kälte. 4 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden in etwa 250 ccm Aether gelöst und in die Lösung wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach etwa sieben Stunden war Sättigung eingetreten. Die nahezu farblose Lösung wurde filtriert und langsam eingedunstet. Die so erhaltenen Kristallkrusten wurden aus Alkohol und Aceton umgelöst und die entstehenden Kriställchen zeigten den Schmelzpunkt 144°.

Analyse

0.1150 g Substanz gaben 0.3760 g CO_2 und 0.0643 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C:	89.17%	89.51%
H:	6.26%	6.51%

Sechste Darstellung.

Ullmann und Wurstemberger[2]) war es gelungen, Diphenylenphenylcarbinol mit Anilinchlorhydrat durch Erwärmen zu kondensieren. Als der gleiche Versuch mit dem Pinakon Dioxydiphenyldihydroreten angestellt wurde, zeigte sich, dass keine Kondensation eintrat, wohl aber wurde Wasser abgespalten, wahrscheinlich durch die im Anilinchlorhydrat enthaltene Salzsäure. 2.5 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden mit 5 g salzsaurem Anilin und 25 ccm Eisessig einige Stunden lang unter Rückfluss erwärmt. Das Pinakon löst sich auf und die Lösung nimmt eine bräunlichrote Färbung an. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und aus Alkohol und Aceton umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 143°.

---

[1]) Siehe Seite 22.

[2]) Ber. 37, I, 73.

Analyse.

0.1411 g Substanz gaben 0.4632 g CO_2 und 0.0843 g H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C:	89.53%	89.51%
H:	6.68%	6.51%

Da die Wasserabspaltung aus dem Dioxydiphenyldihydroreten verhältnismässig leicht vor sich geht, wurden Versuche angestellt, dieselbe durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt zu bewirken. Es wurde festgestellt, dass erst bei Zusatz von fein pulverisiertem Kaliumpermanganat die gewünschte Wasserabspaltung stattfand, nicht aber eine Oxydation.

Um die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Stoffe $C_{30}H_{26}O$ weiter zu erweisen, wurden je zwei Produkte miteinander gemischt. Jedes Gemisch schmolz bei 143° bis 144°. Den gleichen Schmelzpunkt besass ein Gemisch der Produkte aller sechs Darstellungsmethoden. Das Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und ist aus der Lösung mit Wasser fällbar. Salpetersäure löst den Stoff mit gelber Farbe die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nicht verändert wird. Wasser fällt aus dieser Lösung gelblich weisse Flocken. Das Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid ist praktisch unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, ferner in Aether, Aceton und Eisessig.

3. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens und Kupfersalz der erhaltenen Säure.

1.5 g Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid wurden mit 50 ccm Alkohol[1]) und 10 g Aetzkali im zugeschmolzenen Rohr sechs Stunden lang auf 180° bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und er-

[1]) Acrée, C. 05, I, 878 und Amer. Chem. J. 33, 180—195.

wärmt. Die nicht ganz klare Lösung wurde angesäuert und der entstehende Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Dieser weisse Stoff wurde von Aetzalkalien nicht ganz klar gelöst und mit Säuren wieder ausgefällt, es gelang jedoch nicht, den sich wie eine Säure verhaltenden Stoff in Kristallen und analysenrein zu gewinnen. Hingegen gelangte man zu einem gut kristallisierenden Kupfersalz, als die ätherische Lösung der Säure mit einer Lösung von Kupferoxydammoniak geschüttelt wurde. Hierbei färbte sich die Aetherschicht blau. Der Aether wurde mit Natriumsulfat getrocknet und lieferte beim Verdunsten eine kleine Menge intensiv blauer, nadliger Kristalle vom Schmelzpunkt 142°. Diese Substanz scheint ein komplexes Salz zu sein, da sie beim Trocknen bei 125° bis 140° Ammoniak verliert. Gleichzeitig ist ein Uebergang der blauen Farbe in eine dunkelgrüne zu beobachten.

Analyse.

0.0870 g Substanz verlieren 0.0093 g Gewicht beim Trocknen auf 125° bis 140°, entsprechend 10.69%.

0.0777 g Substanz gaben 0.0071 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_{30}H_{27}O_2)_2Cu$
Cu : 7.30%	7.05%.

4. Reduktionsprodukte des Dioxydiphenyldihydroretens.

Diphenylreten[1]) aus Dioxydiphenyldihydroreten. $C_{30}H_{26}$

10 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden portionsweise in schwer schmelzbaren Röhren mit der vierzigfachen Menge reinen Zinkstaubs unter Freilassung eines Kanals vorsichtig erhitzt[2]). Es destillierte ein wenig gelbes Oel heraus, das an dem vorderen Teile des Rohres erstarrte, ohne zu kristallisieren. Bei schnellem Erhitzen tritt Sublimation ein. Die

[1]) Siehe auch Seite 27 u. 29.

[2]) Werner und Grob, Ber. 37, 2887.

festhaftende Masse wurde nach Beendigung der Destillation jedesmal mit dem Glase abgeschlagen und die vereinigten Glasstücke mit Aether extrahiert. Man erhielt so eine gelbliche Lösung, die grünlich fluoresceïrte und beim Einengen Kristalle lieferte, die viele Male aus Alkohol und Aceton umkristallisiert wurden. Die Kristalle bestanden aus feinen, seidig glänzenden weissen Nadeln, die bei 200° schmolzen. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial lässt konzentrierte Schwefelsäure den Stoff völlig unverändert. Das Diphenylreten ist nicht löslich in Wasser; es löst sich in Alkohol, Aether und Aceton. Die Ausbeute war sehr gering und konnte durch Aenderung der Versuchsbedingungen nicht gebessert werden.

Analyse.

0.1473 g Substanz gaben 0.5020 g CO_2 und 0.0924 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}$.
C: 92.95%	93.22%
H: 7.02%	6.78%.

Diphenylreten aus dem Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens.

Wie zu vermuten war, wurde das Diphenylreten auch erhalten, als das Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens in der beschriebenen Weise der Zinkstaubdestillation unterworfen wurde. Die erhaltenen Kristalle zeigten den gleichen Schmelzpunkt und das gleiche Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure wie das aus dem Pinakon erhaltene Diphenylreten, mit dem es keine Schmelzpunktsdepression gab. Dem Stoff kommt folgende Formel zu:

$$(C_{16}H_{16}) \begin{matrix} -C-C_6H_5 \\ \| \\ -C-C_6H_5. \end{matrix}$$

Diphenylhexahydroreten $C_{30}H_{32}$.

1 g Dioxydiphenyldihydroreten wurde mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.95 und mit 0.5 g

rotem Phosphor zwei Stunden lang auf 200° bis 260° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einer glashellen, harzartigen Masse, die jedoch beim Waschen mit Kalilauge und Wasser weiss und wachsartig wurde. Beim Liegen an der Luft wurde aus der Substanz etwas Jod ausgeschieden, während der Stoff gleichzeitig hart und bröcklig wurde. Er lieferte beim Umlösen aus Aether, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff nur zähe Substanzen. Aus Alkohol, der den Stoff schwerer löst, waren jedoch Kristalle zu erhalten, die nochmals mit Kalilauge digeriert wurden, um alles Jod zu entfernen. Das halogenfreie Produkt, das mit Schwefelsäure keine Färbung gibt, wurde aus Aether und Alkohol umkristallisiert und auf Ton getrocknet. Die unscheinbaren weissen Kristalle, die so erhalten wurden, schmolzen bei 82°; sie gaben jedoch erst bei 118° eine klare Schmelze.

Analysen.

0.1533 g Substanz gaben 0.5152 g CO_2 und 0.1141 g H_2O
0.1421 g „ „ 0.4788 g CO_2 und 0.1014 g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für $C_{30}H_{32}$
C:	I. 91.66%	II. 91.89%	91.78%
H:	I. 8.33%	II. 7.98%	8.22%.

Retendodekahydrür $C_{18}H_{30}$.

1 g Dioxydiphenyldihydroreten wurde im Bombenrohr mit 10 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.97 und 0.5 g rotem Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre eingeschmolzen. Das Rohr wurde dann 26 Stunden lang auf 260° bis 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war auch nach dem Erkalten flüssig, stark durch Jod verunreinigt und mit Kohle gemengt. Die Flüssigkeit wurde zunächst mit Wasser versetzt, wobei sich auf dem Wasser eine Oelschicht bildete. Diese wurde in Aether aufgenommen; der Aether wurde mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Jods geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Aetherlösung erschien im durchfallenden Licht gelblich, im

auffallenden blaugrün. Das Lösungsmittel wurde abgedunstet und der geringe Rückstand destilliert. Ueber 300° ging ein durch Jod rot gefärbtes Öl über. Das Destillat wurde nunmehr aus einem knieförmig gebogenen Präparatengläschen über Natrium abdestilliert, um alles Jod zu entfernen. Das ölige Destillat war frei von Jod, nahezu farblos und bläulich fluoresceïrend. Der Siedepunkt wurde nach Siwoloboff bestimmt und bei 338° gefunden. Der Siedepunkt des zuerst von Liebermann und Spiegel[1]) dargestellten Retendodekahydrürs lag bei 337°.

Analyse.

0.1029 g Substanz gaben 0.3310 g CO_2 und 0.1182 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{30}$	Gefunden von L. u. S.[1])
C: 87.73%	87.72%	87.84%
H: 12.85%	12.28%	12.68%

Die gefundenen Analysenzahlen stimmen nahezu mit den von Liebermann und Spiegel angegebenen überein. Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass die von diesen Autoren für die Formel $C_{18}H_{30}$ berechneten Werte: C = 87.80% und H = 12.91%, in Summa 100.71%, nicht stimmen.

Es gelang nicht dieses Retendodekahydrür durch erneutes, tagelanges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor weiter zum Fichtelit $C_{18}H_{32}$ zu hydrieren[2]).

5. Halogenierung von Dioxydiphenyldihydroreten.

Bromierung.

5 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden mit 15 g Brom, die in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst waren, verschlossen stehen gelassen. Es trat unter unbedeutender Temperaturerhöhung eine reichliche Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach ein-

[1]) Liebermann und Spiegel Ber. 22, 780.
[2]) Spiegel, Ber. 22, 3369.

tägigem Stehen wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der harzige Rückstand in Alkohol und Aceton aufgenommen. Aus der Lösung setzte sich ein gelblich weisses Pulver ab, das sich sandig anfühlte. Bei zu schneller Verdunstung erhält man nur eine zähe Substanz. Das Pulver wurde umgelöst und auf Ton gestrichen. Ausbeute 6.7 g. Es schmolz bei 125—140°. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton.

Analysen.

0.2558 g Substanz gaben 0.2494 g AgBr
0.1490 g „ „ 0.1435 g AgBr
0.1941 g „ „ 0.3648 g CO_2 und 0.0601 g H_2O
0.1860 g „ „ 0.3517 g CO_2 und 0.0566 g H_2O

Gefunden:

C:	I.	51.26%	II.	51.57%
H:	I.	3.46%	II.	3.40%
Br:	I.	41.49%	II.	40.99%

Diese Analysen ergaben also im Mittel 51.41 % C, 3.43% H und 41.24% Br. Mit diesen Zahlen gelang es aber nicht, zu irgend einer Formel zu kommen. Trotz seines einheitlichen Aussehens, scheint es sich doch nicht um einen einfachen Stoff zu handeln. Als dieses Bromprodukt der Zinkstaubdestillation[1]) unterworfen wurde, resultierte Diphenylreten. Um zu untersuchen, ob der Bromgehalt des Stoffes ein anderer würde, wenn das Lösungsmittel geändert würde, wurde die Bromierung in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen.

Analyse: 0.1539 g Substanz gaben 0.1344 g AgBr
Gefunden: 37.16% Br.

Chlorierung:

2 g Dioxydiphenyldihydroreten wurden in 30 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Sonnenlicht Chlorgas eingeleitet. Die gelbliche Flüssigkeit wurde eingedampft und in

[1]) Siehe auch Seite 25.

Aceton und Methylalkohol aufgenommen. Aus der Lösung wurde ein gelblichweisses amorphes Pulver erhalten.

Analysen:

0.1662 g Substanz gaben 0.2660 g AgCl
0.1356 g „ „ 0.2588 g CO_2 und 0.0417 g H_2O
0.1415 g „ „ 0.2695 g CO_2 und 0.0445 g H_2O

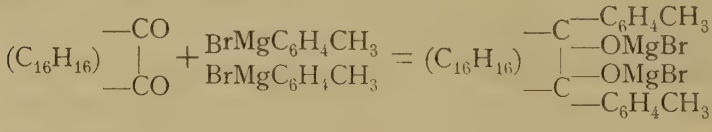
Gefunden:

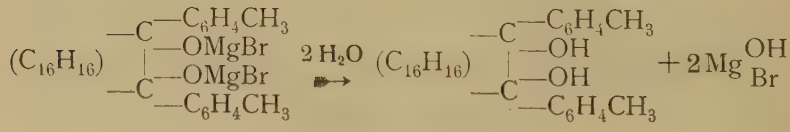
C:	I.	52.05%	II.	51.94%
H:	I.	3.44%	II.	3.52%
Cl:		39.57%		

B. Dioxydi-p-tolyldihydroreten und Derivate.

1. Dioxydi-p-tolyldihydroreten $C_{32}H_{32}O_2$.

Die Darstellung dieses Stoffes gestaltet sich ähnlich wie die des Dioxydiphenyldihydroretens[1]). Er bildet sich nach folgenden Gleichungen:





Die erforderliche Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid wurde hergestellt aus 32.39 g p-Bromtoluol (5 Moleküle) und 3.69 g Magnesium (4 Moleküle) in 60 g absolutem Aether. Unter Eiskühlung wurden dann 10 g Retenchinon (1 Molekül), die in 40 g Aether suspendiert waren, portionsweise einge-

[1]) Siehe Seite 17.

tragen. Der Reaktionsvorgang ist deutlich zu verfolgen, da das in Aether schwer lösliche Retenchinon sofort angegriffen wird und verschwindet. Nach einstündigem Erhitzen wurde die dunkelrote Lösung mit Schwefelsäure und Eis zersetzt, wobei keine Grünfärbung auftrat, wenn genügend geschüttelt wurde. Der Aether wurde abgehoben, die wässerige Schwefelsäure mit Kochsalz gesättigt und nochmals ausgeäthert und die vereinigten Aetherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein gelbroter, aromatisch riechender Syrup zurück, der teilweise erstarrte und aus dem durch Absaugen und Waschen mit Aether eine weisse kristallisierende Substanz erhalten wurde. Diese wurde aus Alkohol und Aceton umkristallisiert. Ausbeute 10 g. Es wurden glänzende, weisse, taflige Kriställchen vom Schmelzpunkt 203° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Dioxydiphenyldihydroreten[1]). Ebenso tritt die Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure auf, die mit Wasser wieder verschwindet.

Analysen:

0.1121 g Substanz gaben 0.3514 g CO_2 und 0.0740 g H_2O
0.1528 g „ „ 0.4809 g CO_2 und 0.1010 g H_2O
0.1408 g „ „ 0.4442 g CO_2 und 0.0934 g H_2O

	Gefunden			Berechnet für $C_{32}H_{32}O_2$
C:	I. 85.49%	II. 85.83%	III. 86.04%	85.67%
H:	I. 7.38%	II. 7.39%	III. 7.42%	7.19%

2. Anhydrid des Dioxydi-p-tolyldihydroretens. $C_{32}H_{30}O$.

1 g Dioxydi-p-tolyldihydroreten wurde mit 20 g Acetylchlorid[2]) fünf Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. An den Wänden des Kolbens setzten sich im Anfang immer Kristallkrusten ab, die durch Umschütteln wieder in Lösung gebracht

[1]) Siehe Seite 17.
[2]) Acrée C. 05 I 878. Amer. Chem. J. 33, 180—195.

wurden. Nach einer Stunde schon hörte diese Krustenbildung auf und es zogen sich nur noch zähe Substanzen an den Wänden empor. Die schwach gelbliche Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen und die sich ausscheidende schneeweisse Masse abgesaugt, gewaschen, getrocknet und zweimal aus Alkohol und Aceton umkristallisiert. Es bildeten sich scharfbegrenzte quadratische Täfelchen, die völlig farblos und durchsichtig sind und bei 152° bis 154° schmelzen. Die Substanz ist löslich in Aceton, Aether, Eisessig, heissem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit roter Farbe, Wasser ruft in dieser Lösung eine Fällung hervor.

Analyse.

0.1395 g Substanz gaben 0.4543 g CO_2 und 0.0868 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{30}O$.
C : 88.82%	89.25%
H : 6.96%	7.03%.

3. Halogenierung von Dioxydi-p-tolyldihydroreten.

Bromierung.

In gleicher Weise wie beim Dioxydiphenyldihydroreten [1]) wurde aus 1 g Dioxydi-p-tolyldihydroreten ein Bromprodukt gewonnen.

Analyse.

0.1677 g Substanz gaben 0.2825 g CO_2 und 0.0444 g H_2O.

Gefunden

C : 45.94%

H : 2.96%.

Chlorierung.

1 g Dioxydi-p-tolyldihydroreten wurde in der gleichen Weise [2]) chloriert wie das Dioxydiphenyldihydroreten.

[1]) Siehe Seite 28.

[2]) Siehe Seite 29.

Analysen.

0.1763 g Substanz gaben 0.2737 g CO_2 und 0.0459 g H_2O
0.1438 g „ „ 0.2259 g CO_2 und 0.0362 g H_2O
0.1467 g „ „ 0.2834 g AgCl

Gefunden.

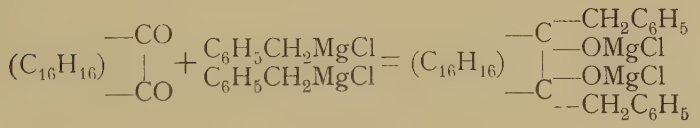
C: I. 42.34% II. 42.84%
H: I. 2.91% II. 2.82%
Cl: 47.76%

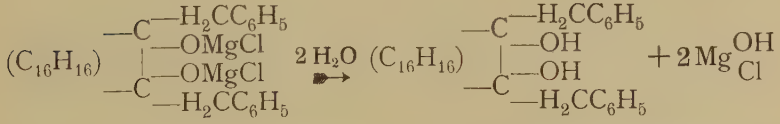
Sowohl das bromierte als auch das chlorierte Dioxydi-p-tolyldihydroreten stellen gelblich weisse, einheitlich aussehende Pulver dar. Die Analysenergebnisse gestatteten nicht, eine Formel aufzustellen, sie liessen nur erkennen, dass mehr Chlor als Brom ins Molekül eintrat [1]). Ihr Schmelzpunkt ist sehr unscharf zwischen 120° und 180°.

C. Dioxydibenzyldihydroreten und Derivate.

1. Dioxydibenzyldihydroreten. $C_{32}H_{32}O_2$.

Dieser Stoff bildet sich nach folgenden Gleichungen:





Die erforderliche Lösung von Benzylmagnesiumchlorid wurde aus 23.9 g Benzylchlorid (5 Moleküle) in 50 g Aether

[1]) Siehe Seite 14.

und 3.69 g Magnesium (4 Moleküle) bereitet. Hierzu wurden unter Kühlung 10 g Retenchinon, die in 40 g Aether suspendiert waren, gegeben. Zur Beendigung der anfangs heftigen Reaktion wurde dann eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. In der weinroten Lösung hatte sich eine dunkelgrüne wohlriechende zähe Masse abgesetzt. Die Flüssigkeit wurde mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei ein weisslicher Niederschlag auftrat, während die Aetherlösung vorübergehend grün, dann gelb wurde. Die im Kolben zurückgebliebene zähe Substanz wurde von Schwefelsäure nur langsam angegriffen. Als jedoch Aether hinzugegeben wurde, gingen die öligen Bestandteile in den Aether und eine weisse Masse blieb zurück, die dann ebenfalls langsam vom Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Durch mehrmaliges Absaugen, Waschen mit Aether, Einengen der Waschflüssigkeiten wurden 13.3 g einer gelblichen, kristallinischen Substanz erhalten. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge[1]) färbte sich die Lösung der Substanz rot, beim Schütteln mit Luft trat wieder Gelbfärbung auf. Dieses Verhalten zeigte an, dass noch unverändertes Retenchinon vorhanden war. Die Reinigung der Substanz wurde folgendermassen bewerkstelligt: Durch Waschen mit Aether erhielt man eine nahezu farblose Substanz; da diese jedoch in Aether ziemlich löslich ist, wurden die Mutterlaugen jedesmal wieder verdampft und der Rückstand mit weniger Aether in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltene Substanz wurde aus Aceton und Alkohol umgelöst und kristallisierte in stark glänzenden kleinen nadligen Kristallen aus, die bisweilen sternförmig gruppiert waren und schneeweiss erschienen. Sind die Mutterlaugen immer konzentrierter geworden, so bilden sich grosse Kristalle vom Schmelzpunkt 52°, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind und aromatisch riechen. Durch diese Eigenschaften charak-

[1]) Bamberger und Hooker, A. 229, 102.

terisierten sie sich als Bibenzyl. — Das Hauptprodukt ist löslich in heissem Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol, unlöslich dagegen in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 200° bis 201°. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Stoff mit roter Farbe.

Analysen.

0.1847 g Substanz gaben 0.5810 g CO_2 und 0.1197 g H_2O
0.2291 g „ „ 0.7182 g CO_2 und 0.1472 g H_2O

	Gefunden		Berechnet für $C_{32}H_{32}O_2$
C:	I. 85.79%	II. 85.50%	85.67%
H:	I. 7.25%	II. 7.19%	7.19%

2. Halogenierung von Dioxydibenzyldihydroreten.

Wie die entsprechenden Phenyl-[1]) und p-Tolyl-[2])Verbindungen, nimmt auch das Dioxydibenzyldihydroreten Brom und Chlor auf, und zwar wurde auf die gleiche Weise verfahren wie bei den erwähnten Stoffen. Das Chlorierungsprodukt wurde analysiert.

Analyse.

0.1410 g Substanz gaben 0.2472 g CO_2 und 0.0426 g H_2O

Gefunden.

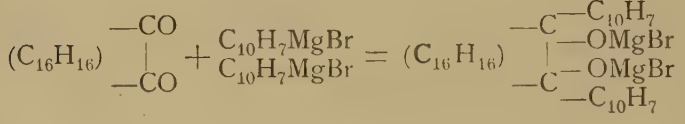
C: 47.82%
H: 3.38%

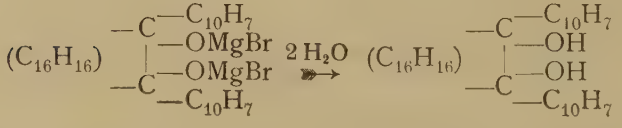
[1]) Siehe Seite 28.
[2]) Siehe Seite 32.

D. Dioxydinaphtyldihydroreten und Derivate.

1. Dioxydinaphtyldihydroreten. $C_{38}H_{32}O_2$.

Die Bildung dieses Stoffes vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:





Aus 39.2 g (5 Moleküle) α Bromnaphtalin, gelöst in 80 g Äther, und 3.69 g Magnesium (4 Moleküle) wird die Lösung von Naphtylmagnesiumbromid bereitet und hierzu unter Kühlung 10 g Retenchinon (1 Molekül), suspendiert in 40 g Äther, hinzugefügt. Während des allmählichen Eintragens musste bisweilen die Kühlung unterbrochen werden, da die ganze Flüssigkeit kristallinisch erstarrte. Nach einstündigem Erhitzen war die Flüssigkeit braunrot geworden. Bei der Zersetzung mit Eis und Schwefelsäure konnte beobachtet werden, dass bei Hinzugabe grösserer Mengen der Ätherlösung zunächst ein gelblichweisser Niederschlag auftrat. Beim Durchschütteln entstand dann eine Olivfärbung, die sofort wieder verschwand. Die weinrote Ätherschicht wurde abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Zur Entfernung von Naphtalin wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das übergehende Naphtalin

wurde am Schmelzpunkt, Siedepunkt, Geruch und an seiner Kristallform erkannt. Der Rückstand der Dampfdestillation bestand in einer dunkelroten zähen Masse, die durch keines der üblichen Mittel zur Kristallisation zu bringen war. Als dieser zähe Syrup nach zweimonatigem Stehen in warmem Toluol gelöst und im Vakuum eingedunstet wurde, bildeten sich reichlich Kristallkrusten, die zerstossen, abgesaugt, und mit Toluol gewaschen wurden. Die Kristalle waren schon jetzt nahezu weiss. Als sie aber aus Alkohol und Aceton umkristallisiert werden sollten, setzte sich aus der Lösung wiederum eine zähe, nur noch schwach gelbliche Masse ab, die dann aber bei der Berührung mit Toluol fast augenblicklich kristallinisch erstarrte. Der Stoff wurde nunmehr aus Toluol umgelöst, dieses im Vakuum verdampft und die rein weissen dichten Kristallmassen auf Ton gestrichen. Der Stoff löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol Toluol, Äther und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure färbt ihn undeutlich bräunlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 217° bis 218°.

Analysen:

0.1320 g Substanz gaben 0.4231 g CO_2 und 0.0719 g H_2O
0.1302 g „ „ 0.4181 g CO_2 und 0.0745 g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für $C_{38}H_{32}O_2$
C:	I. 87.42%	II. 87.58%	87.65%
H:	I. 6.09%	II. 6.40%	6.20%

2. Anhydrid des Dioxydinaphtyldihydroretens. $C_{38}H_{30}O$.

1 g Dioxydinaphtyldihydroreten wurde in 40 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm Salzsäure[1]) von 25% Gehalt versetzt und sechs Stunden lang unter Rückfluss erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt und aus Alkohol und Aceton umkristallisiert wurden. Die erhaltenen glänzenden, weissen Kriställchen lösten sich in

[1]) Siehe auch Seite 22.

heissem Alkohol, ferner in Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188°. Konzentrierte Schwefelsäure ruft keine Färbung der Substanz hervor.

Analyse.

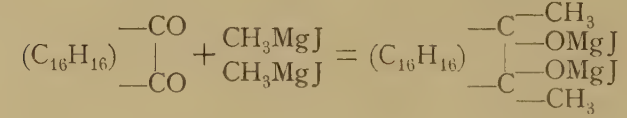
0.1664 g Substanz gaben 0.5548 g CO_2 und 0.0929 g H_2O

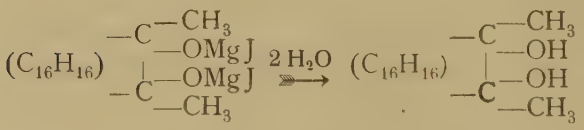
	Gefunden:	Berechnet für $C_{38}H_{30}O$
C:	90.93%	90.79%
H:	6.25%	6.02%

E. Dioxydimethyldihydroreten.

$C_{20}H_{24}O_2$.

Dieser Stoff bildet sich nach folgenden Gleichungen:





In eine Lösung von Methylmagnesiumjodid, die aus 26.9 g (5 Moleküle) Methyljodid, gelöst in 60 g Aether und 3.69 g Magnesium (4 Moleküle) bereitet wurde, wurden 10 g Retenchinon, die in 40 g Aether suspendiert waren, eingetropft. Die Reaktion tritt augenblicklich mit Heftigkeit ein und ist durch Eiskühlung zu regeln. Die Lösung wurde eine Stunde lang erhitzt und dann mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Es war ein gelblicher Niederschlag zu beobachten, der beim Schütteln in Lösung ging. Bei schwachem Schütteln und ungenügendem Säurezutritt zur Aetherlösung, trat auch hier

die intensive Grünfärbung[1]) auf. Die Aetherlösung wurde abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand bestand in einer zähen, dunkelroten Masse, die allmählich hart und glasartig wurde, jedoch mit den üblichen Mitteln nicht zur Kristallisation zu bringen war. Als nun aber die Masse mit ätherischer Salzsäure behandelt wurde, trat an den Rändern sofort eine Kristallbildung ein, die allmählich die ganze Masse durchsetzte. Die ätherische Salzsäure wurde im Vakuum entfernt und die bröcklige, durch braune Substanzen stark verunreinigte Masse wurde mehrfach mit Alkohol und Aether gewaschen, wobei der grössere Teil wieder in Lösung ging. Durch mehrfaches Umkristallisieren der grauweissen Kristalle wurden geringe Mengen kleiner weisser Kristalle vom Schmelzpunkt 166°—167° erhalten. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Benzol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit braunvioletter Farbe.

Aus den Mutterlaugen schieden sich einige seidig glänzende feine Nadeln aus, die bei 84° schmolzen und sich mit Schwefelsäure violett färbten.

Analysen.

0.1201 g Substanz gaben 0.3572 g CO_2 und 0.0806 g H_2O
0.0958 g „ „ 0.2842 g CO_2 und 0.0672 g H_2O

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2$
C:	I. 81.11%	II. 80.90%	81.03%
H:	I. 7.51%	II. 7.85%	8.16%

[1]) Siehe Seite 18.

III.

Chlorierung von Reten.

Versuche das Reten mit Zinntetrachlorid[1]) zu halogenieren, verliefen resultatlos. Das Reten löst sich leicht im Zinntetrachlorid auf, wird jedoch nicht weiter angegriffen. Auf eine Beobachtung jedoch wäre hinzuweisen: In der Literatur[2]) wird angegeben, dass Reten bei längerem Stehen, besonders im hellen Sonnenlicht, eine leichte Gelbfärbung annimmt. Das mit Zinntetrachlorid behandelte Reten wurde aus Alkohol umkristallisiert und erschien silberweiss, aber nicht gelblich. Auch nach 18 Monaten war keine Farbenänderung eingetreten. Als Beweis für die Reinheit des Stoffes dienten folgende Analysen und die Beobachtung, dass der Stoff ohne Rückstand verbrannte.

Analysen:

0.1538 g Substanz gaben 0.5206 g CO_2 und 0.1017 g H_2O
0.1196 g „ „ 0.4048 g CO_2 und 0.0791 g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{18}$
C:	I. 92.32%	II. 92.31%	92.25%
H:	I. 7.40%	II. 7.40%	7.75%

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden II, Seite 471.
[2]) Ekstrand, A. 185, 75.

Retennonochlorid.

10 g Reten wurden in 50 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und im Sonnenlicht solange trockenes Chlorgas in die Lösung eingeleitet, als noch eine Gewichtszunahme festzustellen war. Der Lösung war ein Körnchen Jod als Chlorüberträger hinzugefügt worden. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels blieb eine klebrige, farblose Masse zurück, die allmählich glasartig wurde. Diese wurde in heissem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit Kalilauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen stellte die Substanz ein rein weisses amorphes Pulver dar, das aus Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Ligroin, Äther und Eisessig nicht kristallisierte. Löst man die Substanz in viel Methylalkohol, so ist durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels ein weisser Stoff zu erhalten, der ein kleinkristallinisches Aussehen hat, sich sandig anfühlt, sich aber unter dem Mikroskop als amorphes Pulver erweist. Ausbeute etwa 23 g. Der Schmelzpunkt ist unscharf bei 98° bis 100°.

Zu den nachfolgenden Analysen wurde einmal ein Präparat benutzt, das aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt und dann geschmolzen worden war; die anderen Analysen wurden mit dem aus Methylalkohol erhaltenen Stoff angefertigt.

Analysen.

0.2712 g	Substanz	gaben	0.6403 g AgCl
0.1785 g	„	„	0.4200 g AgCl
0.2174 g	„	„	0.5154 g AgCl

Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{14}Cl_9$
Cl: I. 58.37%	II. 58.18%	III. 58.61%	58.10%

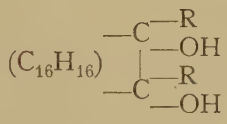
Als bei einer Wiederholung des Versuches die Herstellungsweise etwas geändert wurde, zeigte die Analyse, dass nur 52.5% Cl in das Reten eingetreten waren. —

Das Retennonochlorid erwies sich als äusserst widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe. Es wurde von Chromsäure in Eisessig auch bei mehrstündigem Kochen nicht angegriffen. Ebenso unverändert ging es aus einem Versuch hervor, bei dem zu der Eisessiglösung rauchende Salpetersäure gesetzt wurde. Auch durch Eintragen in rauchende Salpetersäure wurde die Substanz nicht angegriffen, wohingegen ein Gemisch von dieser Säure mit konzentrierter Schwefelsäure das Produkt zerstörte. Ebenso resultatlos verliefen alle Dehalogenierungsversuche.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchungen, welche zwecks näheren Studiums des Retens angestellt wurden, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Das Retenchinon setzt sich mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden unter Bildung von Pinakonen vom Typus



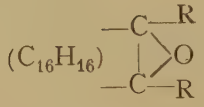
um. Es wurden dargestellt:

Dioxydiphenyldihydroreten, $C_{30}H_{28}O_2$.
Dioxydi-p-tolyldihydroreten, $C_{32}H_{32}O_2$.
Dioxydibenzyldihydroreten, $C_{32}H_{32}O_2$.
Dioxydinaphtyldihydroreten, $C_{38}H_{32}O_2$.
Dioxydimethyldihydroreten, $C_{20}H_{24}O_2$.

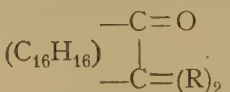
2. Aus diesen Pinakonen wird mit Hilfe von Säuren oder Acetylchlorid leicht Wasser abgespalten. Die dabei entstehenden Anhydride, — es wurden hergestellt:

Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid, $C_{30}H_{26}O$,
Dioxydi-p-tolyldihydroretenanhydrid, $C_{32}H_{30}O$,
Dioxydinaphtyldihydroretenanhydrid, $C_{38}H_{30}O$,

verhalten sich bald wie ein oxydisches Anhydrid:

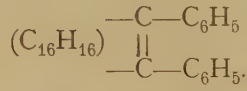


bald wie ein Keton von folgender Konstitution:



ähnlich wie die Benzpinakoline.

3. Das Pinakon Dioxydiphenyldihydroreten, sowie dessen Anhydrid, geben bei der Zinkstaubdestillation Diphenylreten, $C_{30}H_{26}$:



4. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure gibt das Dioxydiphenyldihydroreten je nach der Dauer der Einwirkung Hexahydrodiphenylreten $C_{30}H_{32}$ oder Retendodekahydrür $C_{18}H_{30}$.

5. Das Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid gibt mit alkoholischer Kalilauge eine einbasische Säure, die ein Kupfersalz von der Zusammensetzung $(C_{30}H_{27}O_2)_2Cu$ liefert.

6. Chlor und Brom wirken auf die Pinakone derart ein, daß mehr Chlor als Brom unter entsprechenden Bedingungen aufgenommen wird.

7. Reten bildet mit Chlor ein Retennonochlorid, das außerordentlich beständig ist.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 5

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil 15

Retenchinon 15

Dioxydiphenyldihydroreten 17

Dioxydiphenyldihydroretenanhydrid 20

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Anhydrid des Dioxydiphenyldihydroretens und Kupfersalz der erhaltenen Säure 24

Diphenylreten 25

Diphenylhexahydroreten 26

Retendodekahydrür 27

Halogenierung von Dioxydiphenyldihydroreten . . 28

Dioxydi-p-tolyldihydroreten 30

Dioxydi-p-tolyldihydroretenanhydrid 31

Halogenierung von Dioxydi-p-tolyldihydroreten . . 32

Dioxydibenzyldihydroreten 33

Halogenierung von Dioxydibenzyldihydroreten . . 35

Dioxydinaphtyldihydroreten 36

Dioxydinaphtyldihydroretenanhydrid 37

Dioxydimethyldihydroreten 38

Retennonochlorid 41

Schluss und Zusammenfassung 43

Lebenslauf.

Ich, Hans, August, Georg Grimm, evang.-lutherischer Konfession, wurde geboren am 20. Oktober 1887 zu Hamburg als Sohn des Kaufmannes Johannes H. F. Grimm. Nach sechsjährigem Besuch der Altonaer Realschule erlangte ich Ostern 1903 die Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen Militärdienst. Ostern 1906 beendete ich eine dreijährige Lehrzeit als Kaufmann und wandte mich hierauf dem Studium der Chemie zu. Zunächst arbeitete ich ein Semester in dem Privatlaboratorium von Professor Fresenius zu Wiesbaden und war dann drei Semester lang an der Universität Leipzig immatrikuliert, während welcher Zeit ich die Verbandsprüfungen für anorganische und organische Chemie ablegte. Ostern 1908 wurde ich nach vorhergegangener Prüfung in die Oberprima der Oberrealschule Schmalkalden als Schüler aufgenommen, an der ich Ostern 1909 die Reifeprüfung bestand. Vom Sommersemester 1909 bis zum Sommersemester 1910 war ich an der Universität München, im Wintersemester 1910/11 an der Technischen Hochschule München immatrikuliert und studierte während dieser Zeit Chemie, Physik, Mineralogie und Botanik.